

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 7 月 5 日 (05.07.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/47802 A1

(51) 国際特許分類: C01B 3/48, H01M 8/06, 8/10, C10J 1/00, C10K 3/02, B01J 23/63, 23/46

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/09362

(22) 国際出願日: 2000 年 12 月 27 日 (27.12.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平 11/373858  
1999 年 12 月 28 日 (28.12.1999) JP  
特願 2000/157756 2000 年 5 月 29 日 (29.05.2000) JP  
特願 2000/173135 2000 年 6 月 9 日 (09.06.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真 1006 番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田口 清 (TAGUCHI, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒570-0008 大阪府守口市八雲北町 2-26-3 松雲寮 Osaka (JP). 富澤 猛 (TOMIZAWA, Takeshi) [JP/JP]; 〒630-0123 奈良県生

駒市真弓南 1 丁目 12-12 Nara (JP). 鶴飼邦弘 (UKAI, Kunihiro) [JP/JP]; 〒630-0213 奈良県生駒市東生駒 2-207-97 Nara (JP). 庄野敏之 (SHONO, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒619-0237 京都府相楽郡精華町光台 7-26-6-1 Kyoto (JP). 北河浩一郎 (KITAGAWA, Koichiro) [JP/JP]; 〒571-0064 大阪府門真市御堂町 25-3 松幸寮 Osaka (JP). 上田哲也 (UEDA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒487-0032 愛知県春日井市高森台 1-15-28 Aichi (JP). 藤原誠二 (FUJIHARA, Seiji) [JP/JP]; 〒532-0022 大阪府大阪市淀川区野中南 1-4-40 淀川寮 902 Osaka (JP). 吉田 豊 (YOSHIDA, Yutaka) [JP/JP]; 〒518-0746 三重県名張市梅が丘北 1-308 Mie (JP).

(74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

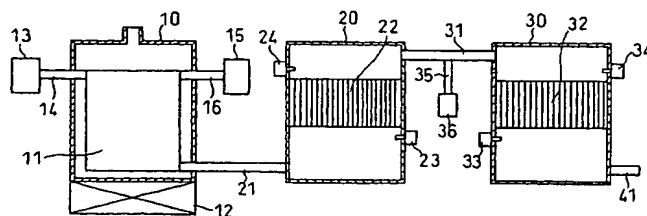
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: APPARATUS FOR FORMING HYDROGEN

(54) 発明の名称: 水素生成装置



(57) Abstract: An apparatus for forming hydrogen, characterized in that it has a reforming section having a reforming catalyst for effecting a reaction of a carbon-containing organic compound as a raw material with water, a raw material-supplying section for supplying the raw material to the reforming section, a water-supplying section for supplying water to the reforming section, a heating section for heating the reforming catalyst, a modifying section having a modification catalyst for effecting a shift reaction of carbon monoxide and water in a reformed gas supplied from the reforming section and a purifying section having a purification catalyst for oxidizing or methanizing carbon monoxide in a gas supplied from the modifying section, wherein the modification catalyst comprises a platinum group metal and a metal oxide such as cerium oxide.

[続葉有]

WO 01/47802 A1



---

(57) 要約:

原料の炭素を含む有機化合物を水と反応させる改質触媒を有する改質部、改質部に原料を供給する原料供給部、改質部に水を供給する水供給部、改質触媒を加熱する加熱部、改質部から供給される改質ガス中の一酸化炭素と水をシフト反応させる変成触媒を有する変成部、変成部から供給されるガス中の一酸化炭素を酸化またはメタン化する浄化触媒を有する浄化部を具備する水素生成装置で、前記変成触媒が、白金族金属とセリウム酸化物などの金属酸化物からなる。

## 明 細 書

### 水素生成装置

#### 技術分野

本発明は、燃料電池などへ水素を供給する水素生成装置に関する。

#### 背景技術

エネルギーを有効に利用する分散型発電装置として、発電効率の高い燃料電池を用いたコージェネレーションシステムは特に注目されている。燃料電池の多くは、例えば実用化されているリン酸型燃料電池、開発が進められている高分子電解質型燃料電池は、水素を原料として発電する。しかし、水素は燃料インフラとして整備されていないため、電池の設置場所で水素を生成させる必要がある。その水素の生成方法として、水蒸気改質法、オートサーマル法がある。原料である炭素を含む有機化合物、例えば天然ガス、LPG等の炭化水素、メタノール等のアルコール、あるいはナフサ等と水を、改質触媒を設けた改質部で反応させ、水素を発生させる方法である。

この水蒸気改質反応では、一酸化炭素（CO）が副成分として生成する。特に、低温で作動する高分子電解質型燃料電池では、COが燃料電池の電極触媒の被毒成分となるため、水とCOを水素と二酸化炭素にシフト反応させる変成部、およびCOを酸化あるいはメタン化反応させる浄化部が併用される。変成部では、Fe-Cr系触媒を300から500℃の温度で、またはCu-Zn系触媒を200℃から300℃の温度で用いられていることが多い。Fe-Cr系触媒は、高温で使われるため、大幅にCOは低減できない。Cu-Zn系触媒は、比較的低温

で用いられるため、かなり低濃度までCOを低減できる。このため、変成部では最終的にCu-Zn系触媒が用いられ、COは0.5%程度の濃度まで低減される。また、浄化部では、白金族金属であるPtあるいはRu系触媒が用いられ、COを選択的に酸化あるいはメタン化して、COは最終的に20ppm程度のレベルまで低減する構成がとられている。

Cu-Zn系触媒は、還元状態でシフト反応に活性を有する。装置を連続で運転する場合は、Cu-Zn系触媒は常に還元状態となるため、触媒活性の低下はほとんどみられない。しかし、起動停止を繰り返す断続運転の場合等で変成部内に空気が混入し、触媒が酸化されると、大幅に触媒活性が低下する。また、触媒を300℃以上の高温状態で使用した場合等も触媒活性が低下するという問題がある。

そこで、耐酸化性および耐熱性を向上させるため、白金族金属を金属酸化物に担持した触媒を変成触媒として用いる提案がある。この白金族金属を金属酸化物に担持した触媒は、500℃程度の温度で使用しても触媒種のシンタリングによる凝集がほとんど起こらない。また、酸化状態にしても、触媒活性に変化はみられないという優れた特徴を有する。しかし、Cu-Zn系触媒と比較して、低温での反応性が若干低下する可能性がある。その結果、変成部出口でのCO濃度が増加し、従来の浄化部で用いられていたPtあるいはRu系触媒では十分にCOを低減できないという問題が生じた。

また、前記のそれぞれの触媒は、反応温度が相違するため、安定した水素供給を行うためには、触媒を反応温度まで加熱する必要がある。改質部では約700℃、変成部では500℃から200℃程度に制御される。原料流れの上流に位置する改質部の温度は高いため、水蒸気改質法を用いた水素生成装置では、改質部からの熱、例えば改質ガスの保有す

る熱、または改質部に設けた加熱部の余剰熱で、変成部を加熱する構成とされることが多い。

改質部からの改質ガスの熱で変成部を順次加熱する従来の加熱方法では、各反応部の熱容量に対応して、触媒温度が安定するまで時間がかかる。この温度の安定化を阻害する要因として、ガスの流れる通気経路の低温部分での加熱動作中におけるガス中の水の凝縮がある。

一方、炭化水素系燃料を水蒸気改質する場合、炭素析出を防止するために、炭化水素の改質に要する量を上回る量の水を供給する。例えば、メタン、LPG等の炭化水素を原料とする場合、炭素数の2.5倍以上の水を供給して水蒸気改質を進行させることが一般的に行われている。そのため、改質部を出た後のガスは、少なからず水蒸気を含む。

しかし、水が凝縮した部分では沸点以上の温度とならないため、各反応部の温度を上昇させるにはその水を速やかに再蒸発させることが必要である。

また、装置を常温状態から起動する場合、改質ガスの持つ熱量で加熱される変成部などの他の部分では、その余剰水蒸気の凝縮が生じる。

上記の水の凝縮により、以下の問題が生じる。

その第1は、凝縮で生じた水が再蒸発するまでその部分の温度は上昇しないことである。安定的に水素を生成させるためには、速やかに各部の温度を所定温度まで上昇させる必要がある。しかし、気体である水蒸気と装置壁面等との熱交換は速やかに行われ、水は凝縮するが、一度凝縮した水を蒸発させるためには液体と装置壁面等との熱交換が律速となるため、蒸発速度は遅くなる。特に、変成部は熱容量の大きな変成触媒があるため、水が多く凝縮する。その結果、変成触媒を最適反応温度まで加熱するための時間が長くなり、起動時間が長くなる。従って、起動停止を頻繁に行う装置では、起動時間の短縮が装置操作上の大きな問題

となる。

第2は、凝縮した水により、変成触媒の触媒活性が低下することである。変成触媒として、高い触媒活性を有するCu-Zn系触媒が広く用いられている。この触媒は、還元状態で高い触媒活性を示す。触媒は200～300℃の温度で使われるため、通常運転時は、水も凝縮せず還元状態を維持できる。しかし、水が凝縮した場合は、水により触媒が酸化され、触媒活性が著しく低下する。従って、起動停止を頻繁に行うと、触媒活性の低下は著しくなり、変成後のガス中のCO濃度が増加する。特に、固体高分子電解質型燃料電池に水素を供給する水素生成装置として用いる場合、COの増加は発電特性を大きく低下させるため、深刻な問題となる。

すでに実用化されているリン酸型燃料電池の多くは連続運転を行うため、起動動作は少なく、各反応部を加熱することは頻繁に行われたい。一方、発電量の小さい、例えば家庭での使用を考慮した燃料電池では、装置の起動停止を頻繁に行うことが想定される。そのため、頻繁に起動停止を行う装置での起動時間短縮には、水の凝縮を極力少なくすることが課題となる。

また、変成触媒部分で水が凝縮した場合、触媒が酸化され、水とCOのシフト反応が阻害される。これは、装置の起動停止回数が多い水素発生装置では、変成触媒の特性低下の原因の一つとなっている。特に、Cu-Zn触媒は還元状態で高い触媒活性を示すため、水による触媒の酸化で反応性が著しく低下する。

このように、触媒活性を維持するためにも、水の凝縮を極力少なくすることが望まれている

本発明は、上記のような従来の水素生成装置における変成部の問題を解決し、燃料改質によって生成した水素ガス中の一酸化炭素を効果的に

低減し、安易な構成で水素ガスを安定供給する水素生成装置を提供することを目的とする。

本発明は、またＣＯ変成触媒の活性化処理を容易にし、運転の起動、停止を繰り返した場合の酸素混入による影響を無くして、長期間にわたり安定に動作する水素生成装置を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、水素生成装置の起動時に、変成部における水凝縮を抑制することにより、装置の立ち上がり時間を短縮するとともに、変成触媒の活性の低下を防止し、水素の安定供給を実現するものである。

#### 発明の開示

本発明は、原料の炭素を含む有機化合物を水と反応させる改質触媒を有する改質部、改質部に原料を供給する原料供給部、改質部に水を供給する水供給部、改質触媒を加熱する加熱部、改質部から供給される改質ガス中の一酸化炭素と水をシフト反応させる変成触媒を有する変成部、変成部から供給されるガス中の一酸化炭素を酸化またはメタン化する浄化触媒を有する浄化部を具備し、前記変成触媒が、白金族金属と金属酸化物からなる水素生成装置を提供する。

前記変成触媒の金属酸化物は、セリウム酸化物およびジルコニウム酸化物の少なくとも１種を含むことが好ましい。

本発明の好ましい態様において、変成後のガスに酸素ガスを供給する酸素ガス供給部を有し、前記浄化部の触媒が、少なくともPtおよびRuを含む。

前記浄化触媒は、Pt-Ru合金を含むことが好ましい。

本発明の他の好ましい態様において、前記変成部が、変成触媒を加熱する加熱部を有し、前記加熱部により、前記改質部から変成部へ供給されるガスの露点以上の温度に前記変成触媒を加熱するように構成されて

いる。

本発明の他の好ましい態様において、改質部から変成部へ供給されるガスに空気を供給する空気供給部を有し、前記空気供給部からの供給空気量が、前記変成触媒の温度が前記ガスの露点以上となるように制御される。

本発明の好ましい態様において、前記変成部の触媒温度を測定する温度測定部と、改質部から変成部へ供給されるガスの露点を調整する露点調整手段を具備し、前記露点調整手段により露点を下げられた改質ガスが前記変成部へ供給されるように構成される。

前記露点調整手段が、原料および水とともに空気を改質部に供給する空気供給部であり、この空気供給部から改質部に供給される空気により、改質部から出るガスの露点が下げられる。

本発明の他の態様において、前記変成部が、変成触媒をそれぞれ有する複数段の触媒反応室に分割され、各触媒反応室の中間部分に放熱部または冷却部の少なくとも一方を有する。

ここにおいて、改質ガスの流れ方向の第1段目の触媒反応室の触媒温度は300℃以上でかつ450℃以下に保持されるのが好ましい。

前記複数の触媒反応室の触媒温度は、改質ガスの流れ方向の上段部より下段部を低くするのが好ましい。

前記複数の触媒反応室の触媒の体積は、改質ガスの流れ方向の上段部より下段部を大きくするのが好ましい。

前記複数の触媒反応室の触媒の白金族金属の担持量は、改質ガスの流れ方向の上段部より下段部を多くするのが好ましい。

前記触媒反応室のうち改質ガスの流れ方向の2段目以降の少なくとも一つの触媒は、銅を成分として含むことが好ましい。

前記銅を成分として含む触媒を有する触媒反応室の下流側に、白金族



金属を含む触媒を有する触媒反応室を設けることが好ましい。

各触媒反応室の間に、改質ガスの拡散部または混合部を有することが好ましい。

前記冷却部の動作を、前記変成触媒の温度により制御する制御部を有することが好ましい。

前記冷却部で回収した熱により、前記改質部に導入する原料、水、または前記変成部に導入される改質ガスの少なくとも一つを加熱するようにするのが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は本発明の第 1 の実施の形態における水素生成装置の構成を示す縦断面略図である。

図 2 は本発明の第 2 の実施の形態における水素生成装置の構成を示す縦断面略図である。

図 3 は本発明の第 3 の実施の形態における水素生成装置の構成を示す縦断面略図である。

図 4 は本発明の第 4 の実施の形態における水素生成装置の構成を示す縦断面略図である。

図 5 は本発明の第 5 の実施の形態における水素生成装置の変成部の構成を示す縦断面略図である。

図 6 は変成触媒の作動温度と触媒通過後の一酸化炭素濃度の一般的な関係を示すグラフである。

図 7 は本発明の第 6 の実施の形態における水素生成装置の変成部の構成を示す縦断面略図である。

図 8 は本発明の第 7 の実施の形態における水素生成装置の変成部の構成を示す縦断面略図である。

## 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

### 実施の形態 1

図 1 は本発明による水素生成装置の一実施の形態の構成を示す略図である。

10 は改質部を表し、改質触媒を収容した改質チャンバー 11、改質チャンバー 11 を加熱する加熱部 12 を有する。改質触媒には、アルミナからなるペレット状の触媒担体に白金族金属を担持したもの、例えば、N. E. ケムキャット社から E 触媒の名で販売されているものである。加熱部 12 は、火炎バーナーからなり、改質チャンバー内の触媒を 700 から 750℃ の温度に加熱する。加熱部は、目的の加熱温度が達せられる加熱手段であれば、火炎バーナーに限定されない。改質部 10 の改質チャンバー 11 には、原料供給部 13 から、水蒸気改質反応のための炭化水素を主成分とする原料が原料供給路 14 をとおして供給され、また、水供給部 15 から、水が水供給路 16 をとおして供給される。

変成部 20 は、そのガス入り口が改質部 10 のガス出口と通気路 21 により連結され、内部には変成触媒 22 を収容している。変成部は、さらに、入り口側のガス温度を測定する第 1 の温度測定部 23 および出口側のガス温度を測定する第 2 の温度測定部 24 を有する。変成触媒は、コージライトからなるハニカム状の触媒担体にセリウム酸化物および白金を担持させたものである。

浄化部 30 は、そのガス入り口が変成部 20 のガス出口と通気路 31 により連結され、内部には浄化触媒 32 を収容している。浄化部は、さらに、入り口側のガス温度を測定する第 1 の温度測定部 33 および出口

側のガス温度を測定する第2の温度測定部34を有する。浄化触媒は、コージライトからなるハニカム状の触媒担体に白金およびルテニウムを担持させたものである。浄化部30の出口に設けた通気路41は、燃料電池装置などへ水素を供給する。通気路31には、通気路35により空気供給部36が連結され、この空気供給部から通気路31へ空気が供給される。

次に、この実施の形態の水素発生装置の動作について説明する。

加熱部12を作動させて改質チャンバー11内の改質触媒を加熱する。原料供給部13から原料の炭化水素を、水供給部15から水をそれぞれ改質チャンバー11に供給し、水蒸気改質反応を進行させる。改質されたガスは、通気路21を通して変成部20に供給され、ここで変成されたガスは、通気路31より浄化部30に供給される。この時、空気供給部36から通気路31へ空気が供給され、この空気は変成後のガスに混合される。浄化部30で浄化されたガスは、通気路41より外部に供給される。

本実施の形態では、変成部20にセリウム酸化物およびPtを触媒に用いている点が特徴の1つである。この触媒は、比較的高温で使われるFe-Cr系触媒と比較して、一酸化炭素を大幅に低減できる。また、従来から広く用いられているCu-Zn系触媒と比較して、耐熱温度が高く、かつ酸化還元の繰り返しによっても触媒活性は低下しないという特徴を持っている。しかし、活性が低下する前のCu-Zn系触媒と比較して、若干低温での活性が劣る。このため変成部出口での一酸化炭素濃度は高くなる傾向がある。一酸化炭素濃度の増加は、浄化部での負荷増加につながる。その結果、従来から用いられたPt系あるいはRu系の触媒を用いた浄化部では対応できなくなる場合が生じる。

Pt系の浄化触媒は、一酸化炭素濃度の増加に伴い、低温での触媒活

性が低下する。また、一酸化炭素濃度の増加に伴い、浄化部に導入する酸素量を増加させることが必要となる。一酸化炭素濃度に見合った条件で運転した場合、最終的に触媒温度を高温にすることが必要となる。しかし、触媒温度が高温となった場合、二酸化炭素と水素が反応し一酸化炭素と水になる反応が進行するため、一酸化炭素濃度が十分に低減できない結果となる。

R u系の浄化触媒では、酸化炭素と水素がメタネーション反応することで、一酸化炭素を低減する反応が起きる。また、二酸化炭素と水素とのメタネーション反応も同時に進行する。これらの反応は、ともに発熱反応であることから、ある触媒温度を越すと急激に反応が進行する。

R u系の浄化触媒でも酸化反応で一酸化炭素を低減させるため、一酸化炭素濃度の増加に伴い浄化部に導入する酸素量を増加させる必要があり、ある程度触媒温度は高温となる。触媒温度と一酸化炭素濃度の増加に伴い、メタネーション反応は進行するため触媒温度が上昇し、最終的に一酸化炭素濃度が増加する場合がある。

そこで、本発明では、浄化部にP t触媒とR u触媒とを用いている。P t触媒は、一酸化炭素濃度の増加に伴い低温での触媒活性が低下する。一方、R u触媒は、比較的低温でも一酸化炭素の酸化反応に対して活性を有する。従って、P t触媒とR u触媒を組み合わせた場合、R u触媒で一酸化炭素がある程度反応し、P t触媒に吸着する一酸化炭素量が減少するため、一酸化炭素の酸化反応に対する触媒活性が維持される。その結果、P t触媒を単独で使用した時と比較して、比較的低温においても高濃度の一酸化炭素を低減できる。一方、触媒温度が高くなった場合、P t触媒で一酸化炭素の酸化反応が優先するため、R u触媒でのメタネーション反応が起きにくくなる。メタネーション反応と一酸化炭素の酸化反応とを比較すると、一酸化炭素の酸化反応の方が発熱量が少ない

ため、触媒での発熱が抑制でき、触媒温度の上昇に伴うメタネーション反応の進行という悪循環が防止できる。

以上のように、本発明の水素生成装置は、比較的低温においても一酸化炭素が低減できるため、高濃度の一酸化炭素の酸化に見合った酸素を供給しても、最終的に触媒温度が高温とならず、一酸化炭素を低減することが可能となる。

本実施の形態では、変成部にセリウム酸化物およびPtを触媒に用いることを特徴とする。この触媒は、前記のように、変成部出口の一酸化炭素濃度が従来の変成触媒を用いた場合よりも比較的高濃度となるという、特有の問題を有する。この問題を解決するために、本実施の形態は、さらに、そのような変成部に、Pt触媒とRu触媒を組み合わせた触媒を有する浄化部を結合するという特別な構成を有する。従って、高濃度の一酸化炭素を効果的に低減するためには、浄化部での触媒使用温度範囲を広くすることが必要となる。

ここにおいて、Pt触媒とRu触媒を組み合わせる割合について説明する。

Ru触媒が多い場合は、メタネーションが進行しやすくなることから、触媒の使用上限温度が低くなる。逆に、Ru触媒が少ない場合は、低温でのPt触媒活性が維持できなくなるため、触媒の使用下限温度が高くなる。

変成部出口の一酸化炭素濃度が比較的低い場合は、Ru触媒量を少なくし、高温での使用上限温度を高くする。また、比較的一酸化炭素濃度が高い場合は、Ru触媒量を増加させ、低温での使用下限温度を低くする。

このように、低温および高温での反応を考慮し、PtとRuを含む浄化触媒のRu原子数を、Pt原子数の1/10以上1以下の範囲に設定

することが望ましい。また、PtとRuを合金化した触媒を用いることで、触媒の使用温度範囲をより広くでき、高濃度の一酸化炭素に対応できる。PtとRuを合金化すると、PtとRu触媒がより近い位置で存在するため、低温ではRu触媒上で一酸化炭素が消費される効果が大きくなり、Pt触媒の活性が維持されやすくなる。また、高温では、Ru触媒単独よりもメタネーション反応がより抑制できるのである。

さらに、Rh触媒とPt触媒を組み合わせても、Ru触媒と同様の効果が得られる。Rh触媒もまた、より低温でも一酸化炭素の酸化反応に対して触媒活性を有するからである。

上記の例では、金属酸化物としてセリウム酸化物を用い、これにPt触媒を組み合わせることで変成触媒としたが、金属酸化物はセリウム酸化物に限定されない。例えば、ZrやZn等の金属酸化物でも、Pt触媒と組み合わせることで変成反応に触媒活性を示す。また、白金族金属触媒はPtに限定されるものではなく、Ru、Pd、Rh等の他の白金族金属を適用できる。

## 実施例 1

実施の形態 1 の水素生成装置の動作例を示す。

原料にメタンガスを用い、メタンガス 1 モルに対して 2.5 モルの水を付加して、水蒸気改質させた。その結果、改質部 10 の出口ガスは、一酸化炭素を約 10 %、二酸化炭素を約 10 % 含む水素ガスであった。この水素生成装置を定常運転した場合、変成部 20 の出口ガス中の一酸化炭素濃度は約 1 % 程度となった。この時の変成触媒の水素ガス流れの上流および下流の温度を、第 1 の温度測定部 23 および第 2 の温度測定部 24 で測定し、変成部が効果的に一酸化炭素を低減できる温度であるかどうかを判断した。

この水素ガスに、一酸化炭素の酸化反応に必要な酸素量の4倍の酸素量となるように、空気供給部36より空気を付加し、Pt触媒とRu触媒を組み合わせた浄化触媒を設けた浄化部30に供給した。この時の浄化触媒の水素ガス流れの上流および下流の温度を、第1の温度測定部33および第2の温度測定部34で測定し、浄化触媒の状態を把握した。その結果、第1の温度測定部33の温度が約80℃から120℃の温度範囲で、出口水素ガス中の一酸化炭素濃度は20ppm以下にすることができた。この時、酸化による発熱で第2の温度測定部は約150℃から190℃となった。

浄化部の触媒をPt触媒とした他は上記と同じ構成の水素生成装置は、浄化部における第1の温度測定部での温度が80℃では一酸化炭素が低減できず、約110℃から120℃の温度範囲にしたとき、出口の一酸化炭素濃度を20ppm以下にすることができた。

また、浄化部の触媒をRu触媒とした場合、浄化部の第1の温度測定部での温度が約80℃から110℃の温度範囲でのみ、出口の一酸化炭素濃度を20ppm以下にすることができた。110℃以上とした場合、メタネーション反応に伴う発熱が増加することで出口温度が高くなり、一酸化炭素を低下させることはできなかった。

以上の結果からも、Pt触媒とRu触媒を組み合わせた浄化触媒は、触媒使用温度範囲が大きく、高濃度の一酸化炭素を効果的に低減できることがわかる。

## 実施の形態2

図2は、本実施の形態の水素生成装置の構成を示す。

図1と異なるところは、変成部20に加熱手段としてヒータ25を設けたことである。ヒータ25は、例えば、電気ヒータからなり、装置起

動時に、特に変成部で水が凝縮するのを最小限に抑制し、起動時間を短縮するとともに変成触媒の活性を維持させる。

改質されたガスの露点は、供給した原料および水の量から算出することが可能である。例えば、原料をメタンとしそのメタンのモル数の3倍の水を供給した場合、メタンが100%二酸化炭素と水素に改質反応したと仮定すると、改質反応後のガスの水蒸気分圧は反応式より $1/6$ となる。これより容易にガスの露点を算出できる。

本発明では、変成部に設けた第1の温度測定部23および第2の温度測定部24で検出した変成触媒の前後のガスの温度が露点以上の温度となるように、ヒータ25の動作を制御する。これにより、変成部での水凝縮が防止でき、装置起動時間の短縮と変成触媒の特性低下の防止が可能となる。また、最終的に定常運転時は、改質されたガスの保有熱量により、変成部をはじめ装置各部が水蒸気露点以上の温度に加熱されるため、装置内での水の凝縮が起こらなくなり、水素を安定に供給することができる。

### 実施の形態3

本実施の形態の水素生成装置の構成を図3に示す。変成部のヒータ25を外し、通気路21に、通気路27により空気供給部26を設けた他は実施の形態2とほぼ同じ構成である。

本実施の形態においては、変成部および変成触媒は、改質されたガスに空気供給部26より空気を供給することにより、加熱される。また、本発明の変成触媒を用いると、供給した空気中の酸素により、改質されたガス成分の一部が容易に酸化され、その酸化時の発熱により、変成部および変成触媒が加熱される。

このように、本実施の形態では、実施の形態2と同様に、変成部を加



熱し、変成部での水凝縮が防止でき、装置起動時間の短縮と変成触媒の特性低下の防止が可能である。さらに、供給する空気量により、変成触媒上での酸化反応、すなわち発熱量が制御できるため、触媒温度の制御は容易となる。

#### 実施の形態 4

本実施の形態の水素生成装置の構成を図 4 に示す。変成部のヒータ 25 を外し、原料の供給路 14 に、通気路 18 により空気供給部 17 を設けた他は実施の形態 2 とほぼ同じ構成である。

本実施の形態は、水の凝縮を抑制する手段として、原料に空気を混合して改質触媒に供給する。原料ガスに空気を供給することにより原料の一部が酸化されるため、改質反応に必要な水量が低減できるとともに、空気中の窒素により、改質されたガスの露点を下げることができる。その結果、装置の各構成部での水の凝縮量を低減できる。さらに、空気中の窒素ガスによるガス流量増加に伴ったガス保有熱量の増加により、各構成部を速やかに加熱することができる。

改質触媒は、加熱部 12 により加熱され、供給した空気により原料の一部が改質触媒上で酸化することによる発熱でも加熱される。

なお、本実施の形態では、従来より変成触媒として広く用いられている Cu-Zn 系触媒は、不向きである。なぜなら、本実施の形態の加熱方法は、空気導入によるため、空気により酸化されて活性が低下する Cu-Zn 系触媒は好ましくない。このことを考慮すると、酸化還元により触媒活性がほとんど低下しない白金族金属、特に、Pt または Rh と、セリウム酸化物、ジルコニウム酸化物、亜鉛酸化物などの金属酸化物を変成触媒として用いることが好ましい。

## 実施例 2

実施の形態 2 における、水素生成装置の動作例を示す。

まず、装置の起動時において、加熱部 12 を作動し改質チャンバー 11 の加熱を開始した。続いて、原料のメタンガス 1 モルに対して 2.5 モルの水を付加して、改質部の改質チャンバー 11 に供給した。メタン流量は、300 L/時間とした。改質触媒の温度を約 700℃となるように加熱部 12 の加熱熱量を制御し、水蒸気改質反応を進行させた。

装置の起動直後は、変成部 20 をはじめ各構成部が室温に近い状態であるため水が凝縮する。改質後のガスの露点は約 45℃となる。そこで、変成部での水の凝縮を防止するため、第 1 の温度測定部 23 および第 2 の温度測定部 24 で検出したガス温度が 45℃以上となるようにヒータ 25 を動作させた。これにより変成部、特に触媒での水の凝縮は防止できた。この時、ヒータ 25 の消費電力は約 100 W 程度であった。

定常運転時は、変成部に供給される改質ガス中の一酸化炭素を水とのシフト反応により効果的に低下させるため、変成部内を約 300℃の温度となるように動作させた。ヒータ 25 を動作させない場合は、変成部が約 300℃にまで温度が上昇して安定した動作をするようになるには約 60 分間を要したが、ヒータ 25 を動作させることで、これを約 30 分間に短縮できた。

なお、この動作時間は、装置の大きさ、原料の供給量、および加熱ヒータの制御温度で左右される。

定常運転時は、改質後のガスは約 700℃となるため、この熱量で順次装置の各構成部を加熱し、変成部を安定的に動作させることができた。

## 実施例 3

実施の形態 3 における、水素生成装置の動作例を示す。

実施例 2 とほぼ同じ条件で装置を作動した。改質後のガスに空気供給部 26 から空気を 60 L / 時間の量で供給することにより、改質後のガスを変成触媒で酸化し、その酸化熱で変成触媒を加熱した。変成部に供給する空気量は、発生する水素量に応じて設定する必要がある。発熱量は、供給空気 60 L / 時間当たり約 320 kJ / 時間の発熱が見込まれる。これは発熱量約 89 W のヒータに相当する。その結果、ヒータ 25 がない本実施例でも、実施例 2 と同等程度の起動時間が達成できた。

炭化水素の水蒸気改質反応により、改質後のガス中には水素が多量に含まれるため、起動直後の低温状態においても、酸化反応を容易に進行させることができる。

本実施例で空気供給部 26 から供給した空気量は、改質ガス中の水素ガスの爆発限界濃度を考慮して、酸素濃度が 4 % 以下となるようにした。

#### 実施例 4

実施の形態 4 における、水素生成装置の動作例を示す。

実施例 2 とほぼ同様の条件で装置を作動させた。ただし、起動時に、改質部 10 へ導入する前の原料メタンに、原料の完全酸化に必要な量の約 1 / 4 の空気を供給して酸化させた。このメタンの酸化は、水蒸気改質反応よりも優先するため、メタンが 1 / 4 酸化されたとして、酸化により発生した水を含めて、残りのメタンの 2.5 倍のモル量に相当する水を供給した。

改質部へ導入する前の原料に空気を供給することで、改質後のガスの露点は約 40 °C となり、空気を導入しない場合と比較して水の凝縮は起こりにくくなる。さらに、空気の導入によりガス量が増加したことにより、空気中の窒素ガスによるガス流量増加に伴ったガス保有熱量の増加

により、各構成部が速やかに加熱されやすくなる。それらの結果、実施例 2 では変成部が約 300℃となるのに約 30 分かかったが、本実施例では、その時間を約 25 分に短縮できた。

空気供給部 17 からの空気の供給は、装置の起動時だけでなく、定常動作時に行っても大きな問題は生じない。実施例では、原料の炭化水素としてメタンを用いたが、天然ガス、LPG 等の炭化水素、メタノール等のアルコール、あるいはナフサ等一般に水蒸気改質の原料として用いられている炭素含有有機化合物であれば、用いることができる。

#### 実施例 5

本発明の実施例に使用した変成触媒は、次のようにして調製した。酸化セリウム  $\text{CeO}_2$  粉末に塩化白金酸水溶液を含浸し、約 500℃で熱処理することにより  $\text{CeO}_2$  に Pt を 3 重量%担持させた。この Pt を担持した  $\text{CeO}_2$  を、直径 100 mm、長さ 50 mm のコージェライトからなるハニカム状の触媒担体にコーティングして、変成触媒を作製した。

比較例として、Pt を担持した  $\text{CeO}_2$  の代わりに Cu-Zn 触媒を用いた。Pt- $\text{CeO}_2$  触媒を用いた場合は、起動停止を 10 回以上繰り返して行っても、変成触媒の触媒活性の低下はほとんど認められなかった。これは、Pt- $\text{CeO}_2$  触媒が、酸化による活性低下の影響がほとんどないためである。

一方、Cu-Zn 触媒を用いた場合、装置の起動停止を 10 回以上行くと、起動 1 回目と比較して変成後のガスの一酸化炭素濃度は約 2 倍となり、触媒活性の低下を示した。これは、起動停止時に、触媒が酸化され、活性が低下するためである。

このように、本発明の Pt- $\text{CeO}_2$  触媒は、従来の Cu-Zn 触媒と比較して、触媒活性が低下しにくい。このことは、主に、Pt と Cu の

一酸化炭素吸着特性の違いによるものと考えられる。すなわち、Ptは、酸化によりシタリングが起こりにくい。これに対して、Cuは、酸化によってPtよりもシタリングが起こりやすく、その結果、一酸化炭素への吸着性が低下する。この触媒の酸化は、空気の導入あるいは水凝縮時に起こる。

#### 実施例 6

変成触媒の特性について、Pt-CeO<sub>2</sub>触媒とRh-CeO<sub>2</sub>触媒との比較を図2の装置を用いて行なった。

Rh-CeO<sub>2</sub>触媒は、変成触媒としての基本特性は、酸化による触媒活性低下の影響がほとんどないため、Pt-CeO<sub>2</sub>触媒とほぼ同等の特性が得られた。しかし、Rh-CeO<sub>2</sub>触媒は、二酸化炭素あるいは一酸化炭素と水素のメタネーション反応に対する活性はPt-CeO<sub>2</sub>触媒よりもよいため、変成後のガス中のメタン濃度が若干増加した。

300℃の触媒温度で比較すると、Pt-CeO<sub>2</sub>触媒では、変成後のガス中のメタン濃度は0.1% (dryガスベース) であるのに対し、Rh-CeO<sub>2</sub>触媒では0.2% (dryガスベース) となった。しかし、出口の一酸化炭素濃度はほぼ一定の値を示した。この程度のメタン濃度増加は、実用上何ら問題なく、Rh-CeO<sub>2</sub>触媒も変成触媒として使用できる。

また、ここに示すPtおよびRh触媒の組み合わせのみが触媒活性を示すものではなく、それぞれの金属によってその特性は若干相違するが、他の白金族金属であるRuまたはPdにおいても、同等の変成反応性を示すことが確認された。

#### 実施例 7

各種の変成触媒の変成反応性を確認した。その結果、金属酸化物として  $ZrO_2$ 、 $ZnO$ 、または  $CeO_2$  とそれらの混合物あるいは固溶物を用いて調製した触媒が、 $Cu-Zn$  触媒にはない耐酸化性の優れた変成触媒として働くことが確認された。ただし、それぞれの金属酸化物により若干変成反応性は相違した。例えば、 $ZrO_2$  を用いた場合、二酸化炭素あるいは一酸化炭素と水素とのメタネーション反応が進行しやすくなり、変成部出口のメタン濃度が若干増加する傾向を示した。触媒を使用する条件により相違するが、 $300^\circ C$  の触媒温度で比較すると、 $Pt-CeO_2$  触媒では変成部出口のメタン濃度が  $0.1\%$  (dry ガスベース) であるのに対し、 $Pt-ZrO_2$  触媒では  $0.15\%$  (dry ガスベース) となった。また、 $ZnO$  を用いた場合、低温での酸素供与性が  $CeO_2$  より優れるため、低温度での変成反応性が向上するが、高温、例えば  $500^\circ C$  以上で用いた場合、 $Zn$  酸化物の還元傾向が大きくなり、触媒活性が低下する傾向を示した。

## 実施の形態 5

図 5 は、本実施の形態にかかる水素生成装置の変成部の構成を示す概略縦断面図である。

変成部 50 は、第 1 の反応室 51、第 2 の反応室 52、および両者を連結する細径部 53 からなり、第 1 の反応室 51 および第 2 の反応室 52 にはそれぞれ第 1 の触媒 61 および第 2 の触媒 62 が設置されている。それぞれの触媒の上流側には拡散板 63 および 64 が設置されている。第 1 の反応室 51 は改質部 10 につながる改質ガス入り口 55 を有し、第 2 の反応室 52 は浄化部 30 につながる変成ガスの出口 56 を有する。反応室を一定温度に保つために、必要箇所は外周をセラミックウールからなる断熱材 54 で覆っている。

ここでは、改質部 10 において天然ガスを水蒸気改質した改質ガスが変成部に供給される例について述べる。

天然ガスを水蒸気改質して得られるガスの組成は、改質触媒での反応温度によって変化するが、水蒸気を除いた平均的な値として、水素が約 80%、二酸化炭素、一酸化炭素がそれぞれ約 10% である。入り口 55 より導入された改質ガスは、まず第 1 の触媒 61 上で反応し、CO 濃度は 1~2% まで低減する。第 1 の触媒を通過した改質ガスは、第 2 の触媒 62 で CO 濃度が 0.1~0.8% 程度になるまで反応し、出口 56 から排出され、浄化部 30 等を経て燃料電池などに供給される。

次に、本装置の動作原理について説明する。CO 変成反応は、温度に依存する平衡反応であり、平衡論的には低温で反応させるほど CO 濃度を低減できる。しかし、低温では触媒上での反応速度が低いため、CO 変成触媒は、図 6 に実線で示したように、温度に対して CO 濃度が極小値をとるような特性を示す。したがって、触媒の低温における活性が高いほど CO をより低濃度まで低減できる。一般的に、CO 変成触媒として用いられる銅-亜鉛触媒、銅-クロム触媒など、銅系触媒は、低温における活性が高く、150℃~300℃程度で CO 変成反応を行うことができるため、CO 濃度を数百から数千 ppm まで低減できる。しかし、銅系の触媒は、反応器に充填した後、初期操作として水素や改質ガスなどの還元ガスを流通させ、活性化させる必要がある。また、銅系の触媒の耐熱性は 300℃前後と低いため、活性化時の反応熱で耐熱温度を越えないように、還元ガスを希釈して供給するか、小流量で徐々に反応させる。触媒中の銅の含有量も活性化に要する時間に影響する。寿命信頼性を確保するためには、数 10 wt% 程度の銅含量は必要であり、そのため活性化に長い時間を要することとなる。

また、CO 変成反応は、通常、触媒体積あたりのガス流速（空間速度

: S V) が毎時 1 0 0 0 以下とする必要があり、多量の触媒を必要として熱容量が大きくなるため、装置始動時には触媒を昇温するために長時間を要する。そのため、電気ヒータなどで反応室の外部からの加熱を併用するか、供給する改質ガスの温度を高くして昇温速度を早める方法が考えられる。しかし、銅系の触媒は耐熱温度が低いため、局所的に高温となるような急激な加熱は望ましくない。

装置を停止させた場合、装置の温度低下に伴って反応室内部の圧力が低下し、外部の空気が微量に混入する。そのため、長期間にわたって装置の停止、始動を繰り返すと、銅系触媒は徐々に劣化する。したがって、酸素が混入するのを防止する手段などが必要となり、装置が複雑となる。

一方、本装置のように、CO 変成触媒として白金族金属触媒を用いた場合、長時間の活性化や還元処理は必要でない。また、耐熱性も高く、起動時に局所的な 5 0 0 °C 程度の高温部が生じて問題はないため、高温の改質ガスを供給することによって急速に加熱でき、速やかに装置を起動させることができる。また、微量の空気が混入しても劣化しにくいため、特に酸化防止手段などを備える必要はない。

CO 変成反応は、変成触媒体の上流部から下流部にかけての温度分布が特性に影響する。CO が高濃度である上流側では、反応速度が高い、高温にする方が好ましく、CO の平衡濃度に影響される下流側は、低温である方がよい。したがって、本装置のように CO 変成触媒を複数段に分割し、各段の中間に放熱部または冷却部を配置して、放熱量または冷却量を調節すると、より少ない触媒量で CO を低減することができる。

また、高い温度ほど空間速度を大きくすることができるが、あまり高温になると改質反応の逆反応の進行が始まり、メタンが発生するため、改質ガス中の水素量が低下して装置効率に影響する。したがって、第 1 の触媒の温度は 4 5 0 °C 以下が好ましい。逆に第 1 の触媒の温度が低い



と、空間速度を小さくする必要があるため、第1の触媒の温度は300℃以上とすることが好ましい。このとき、第1の触媒の温度を300℃より低くしても空間速度を小さくすれば機能するが、第1の触媒と第2の触媒との温度差が小さくなるため、複数段に分割する効果が薄れ、分割する分だけ反応器の体積が大きくなることもある。

第2の触媒の温度が第1の触媒よりも高い場合には、第1の触媒で低減されたCOが逆反応によって再び増加するため、第1の触媒よりも低い温度にする方が好ましい。これは触媒の段数が3段以上の場合も同様である。

触媒温度が低温となるほど空間速度を小さくした方が高い特性が得られ、同時に高温でのメタン化は空間速度が大きいほど進行しにくくなる。このため、上段の触媒が下段の触媒よりも小さな体積とすることが好ましい。

CO変成触媒としては、酸化セリウムと白金を含むことが好ましく、高い特性が得られる。酸化セリウムの粒径は、 $0.1\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ が好ましく、これよりも粒径が大きいと白金の分散性が低下し、十分な特性が得られにくくなる。粒径が $0.1\mu\text{m}$ より小さいと、ハニカム状の触媒担体から剥離したり、ペレットが崩れやすくなる等、寿命特性が低下しやすくなる。

触媒の各段の間には、拡散部または混合部が設置されてあることが好ましい。体積の大きなCO変成触媒においては、断面方向に温度分布がつきやすいため、触媒通過後には中心部と外周部でCO濃度に格差が付きやすい。そのため混合部または拡散部を設けることによって、下段の触媒が有効に機能し、より高い特性が得られる。

変成触媒の白金族金属の担持量は、上段よりも下段の方が増量されてあることが好ましい。白金族金属の担持量が多い場合、メタン化が進行

しやすくなり、この傾向は触媒温度の高い上段ほど顕著である。一方、白金族金属の担持量が多いほど低温における活性が向上する。このため、メタン化反応が進行しにくい下段の触媒の白金族金属の担持量を増量させることによって、より小さな触媒体積で高い特性が得られる。

本実施の形態では、白金族金属触媒として、白金を酸化セリウムに担持したものをを用いたが、ロジウム、パラジウム、ルテニウム等の白金族金属を、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化珪素を担体として、これに担持したものをを用いることができる。

本実施の形態では、白金塩を酸化セリウムに担持し、コージェライトからなるハニカム状担体にコーティングしてCO変成触媒を作製したが、ペレット形状のアルミナに触媒を担持してCO変成触媒を作製することもできる。また、ハニカム状の担体としてステンレス鋼等の金属や、セラミックウールを用いることができる。

#### 実施の形態 6

本実施の形態の変成部50aは、図7に示すように、第1の反応室51と第2の反応室52とを連結する細径部53に冷却水供給管57を設置している。

CO変成反応は平衡反応であるため、反応物である水蒸気の割合が多い場合には、COをより低減することができる。冷却部に冷却水供給管57を設置したことにより、水の蒸発潜熱によって、第2の反応室へ導入するガスを冷却できるだけでなく、CO変成反応における平衡が有利となり、COをより効率よく低減することができる。

#### 実施の形態 7

本実施の形態の変成部 50b は、図 8 に示すように、第 1 の反応室 51 と第 2 の反応室 52 の連結部を複数本の管 53b によって構成し、さらに冷却ファン 58 を設置している。

冷却の効率は管の表面積に依存するが、本例では連結部を複数本にしているため、効率よく冷却することができ、連結部の長さも短くできるため、装置の小型化が可能である。また、冷却ファン 58 を設置しているため、より効率よく冷却できる。第 2 の触媒 62 の温度を検出する装置と、その検出された温度によって冷却ファン 58 の作動または回転数を制御する制御装置を設けることにより、触媒温度を常時最適値に維持することができる。また、冷却部で熱交換され加熱された空気は、改質部を加熱する燃焼部の空気に用いたり、改質に用いる原料や水の加熱に用いたりすることによって、装置の効率を向上させることができる。

#### 実施の形態 8

本実施の形態では、図 7 の第 2 の触媒 62 として、銅系触媒、例えばコージェライトからなるハニカム状の触媒担体に銅系触媒をコーティングしたものをを用いる。ここで銅系触媒体とは、銅を活性成分として含む CO 変成触媒であり、銅-亜鉛触媒、銅-クロム触媒、またはこれらを主成分として、アルミナ、シリカ、ジルコニア等を添加したものなどである。低温での CO 変成反応が可能である銅系触媒を設置することによって、2 段目通過後の CO 濃度をより低減することができる。また、1 段目に耐熱性の高い白金族金属触媒を設置しているため、比較的耐熱性の低い銅系触媒が起動時に高温に曝されることがなく、劣化の影響が少なくなる。

この銅系触媒の下流側に、さらに白金族金属触媒を設置することが好ましい。装置の停止時や長期間停止させる場合には、外部から微量の空

気が混入するおそれがあり、銅系触媒は空気の混入によって徐々に劣化する。白金族金属触媒には装置停止時にも水素やCOが吸着しているから、銅系触媒を挟むように、その上流側と下流側に白金族金属触媒が設置されていると、微量の酸素は白金族金属触媒上で消費され、銅系触媒の劣化を抑制することができる。

#### 実施例 8

白金を担持した粒径  $1.5 \mu\text{m}$  の酸化セリウム粉末を、直径が同じで長さがそれぞれ  $20 \text{ mm}$ 、と  $60 \text{ mm}$  のコージェライトからなるハニカム状担体にコーティングして第1の触媒および第2の触媒を作製し、図5に示したように、それぞれ第1の反応室51と第2の反応室52に設置した。改質ガス入り口55より、一酸化炭素8%、二酸化炭素8%、水蒸気20%、残りが水素である改質ガスを、毎分10リットルの流量で導入した。第1の触媒および第2の触媒の温度をそれぞれ  $400^\circ\text{C}$  および  $250^\circ\text{C}$  になるようにし、変成ガス出口56より排出されるガスのCO濃度をガスクロマトグラフィで測定したところ、CO濃度は  $3000 \text{ ppm}$  であった。この後、反応室を窒素で置換してから空気を供給し、再び改質ガスを供給して、出口のガス中のCO濃度を測定したところ、 $3000 \text{ ppm}$  であった。さらに同じ操作を50回繰り返し、同様にCO濃度を測定したところ  $3200 \text{ ppm}$  であった。

#### 実施例 9

実施例8で第1の触媒の温度を  $250^\circ\text{C}$ 、 $275^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 、 $450^\circ\text{C}$ 、 $475^\circ\text{C}$  と変化させ、実施例8と同様に変成ガス出口56より排出されるガス中のCO濃度を測定したところ、それぞれ  $7000 \text{ ppm}$ 、 $7200 \text{ ppm}$ 、 $3100 \text{ ppm}$ 、 $3000 \text{ ppm}$ 、

3 1 0 0 p p m、3 5 0 0 p p mであった。また、ガス中のメタン濃度を測定したところ、4 0 0 °C以下ではメタンは検出されず、4 5 0 °Cで0. 5 %、4 7. 5 °Cで1. 1 %であった。

#### 実施例 1 0

酸化セリウムの粒径がそれぞれ0. 0 5  $\mu$  m、0. 1  $\mu$  m、5  $\mu$  m、1 5  $\mu$  m、1 7  $\mu$  mのものを用いた他は実施例 8 と同様にして出口ガス中のCO濃度を測定したところ、それぞれ2 9 0 0 p p m、3 0 0 0 p p m、3 4 0 0 p p m、3 5 0 0 p p m、5 0 0 0 p p mであった。この後、反応室を窒素で置換してから空気を供給し、再び改質ガスを供給して、出口ガス中のCO濃度を測定したところ、それぞれ3 8 0 0 p p m、3 0 0 0 p p m、3 4 0 0 p p m、3 5 0 0 p p m、5 1 0 0 p p mであった。さらに同じ操作を5 0 回繰り返し、同様にCO濃度を測定したところ、それぞれ9 0 0 0 p p m、3 1 0 0 p p m、3 5 0 0 p p m、3 6 0 0 p p m、8 0 0 0 p p mであった。

#### 比較例 1

反応室を分割せずの一つとし、そこに長さが8 0 mmの担体に実施例 8 と同じ触媒を担持した触媒を設置した。実施例 8 と同じ条件で出口ガス中のCO濃度を測定したところ、極小値は7 0 0 0 p p mであった。この後、反応室を窒素で置換してから空気を供給し、再び改質ガスを供給して、同じ温度で出口ガス中のCO濃度を測定したところ、7 1 0 0 p p mであった。さらに同じ操作を5 0 回繰り返し、同様にCO濃度を測定したところ7 2 0 0 p p mであった。

#### 比較例 2

比較例 1 で用いた白金触媒の代わりに、銅－亜鉛触媒を設置し、同様の測定をしたところ、出口ガスの CO 濃度は 1 0 0 0 p p m であった。この後、反応室を窒素で置換してから空気を供給し、再び改質ガスを供給して、出口ガス中の CO 濃度を測定したところ、2 0 0 p p m であった。さらに同じ操作を 5 0 回繰り返し、同様に CO 濃度を測定したところ 2 2 0 0 0 p p m であった。

#### 産業上の利用の可能性

本発明によれば、燃料改質によって生成した水素ガス中の一酸化炭素を効果的に低減し、安易な構成で水素ガスを安定供給する水素生成装置を提供できる。また、運転の起動、停止を繰り返しても、長期間にわたり安定に動作し、しかも装置の立ち上がり時間の短縮された水素生成装置を実現できる。

## 請 求 の 範 囲

1. 原料の炭素を含む有機化合物を水と反応させる改質触媒を有する改質部、改質部に原料を供給する原料供給部、改質部に水を供給する水供給部、改質触媒を加熱する加熱部、改質部から供給される改質ガス中の一酸化炭素と水をシフト反応させる変成触媒を有する変成部、変成部から供給されるガス中の一酸化炭素を酸化またはメタン化する浄化触媒を有する浄化部を具備し、前記変成触媒が、白金族金属と金属酸化物からなることを特徴とする水素生成装置。
2. 変成後のガスに酸素ガスを供給する酸素ガス供給部を有し、前記浄化部の触媒が、少なくとも Pt および Ru を含む請求の範囲第 1 項記載の水素生成装置。
3. 前記浄化触媒が、Pt-Ru 合金を含む請求の範囲第 2 項記載の水素生成装置。
4. 前記浄化触媒の Ru の原子数が、Pt 原子数の  $1/10$  以上 1 以下である請求の範囲第 2 項記載の水素生成装置。
5. 前記浄化触媒が、さらに Rh を含む請求の範囲第 2 項記載の水素生成装置。
6. 前記変成触媒の白金族金属が、Pt、Pd、Ru、および Rh の少なくとも 1 種を含む請求の範囲第 1 項記載の水素生成装置。
7. 前記変成触媒の金属酸化物が、セリウム酸化物およびジルコニウム酸化物の少なくとも 1 種を含む請求の範囲第 1 項記載の水素生成装置。
8. 前記変成部が、変成触媒を加熱する加熱部を有し、前記加熱部により、前記改質部から変成部へ供給されるガスの露点以上の温度に前記変成触媒を加熱するようにした請求の範囲第 1 項記載の水素生成装置。
9. 改質部から変成部へ供給されるガスに空気を供給する空気供給部を

有し、前記空気供給部からの供給空気量が、前記変成触媒の温度が前記ガスの露点以上となるように制御される請求の範囲第 8 項記載の水素生成装置。

10. 前記変成部の触媒温度を測定する温度測定部と、改質部から変成部へ供給されるガスの露点を調整する露点調整手段を具備し、前記露点調整手段により露点を下げられた改質ガスが前記変成部へ供給されるようにした請求の範囲第 1 項記載の水素生成装置。

11. 前記露点調整手段が、原料および水とともに空気を改質部に供給する空気供給部であり、この空気供給部から改質部に供給される空気により、改質部から出るガスの露点が下げられる請求の範囲第 10 項記載の水素生成装置。

12. 前記変成部が、変成触媒をそれぞれ有する複数段の触媒反応室に分割され、各触媒反応室の中間部分に放熱部または冷却部の少なくとも一方を有する請求の範囲第 1 項記載の水素生成装置。

13. 改質ガスの流れ方向の第 1 段目の触媒反応室の触媒温度を 300℃以上でかつ 450℃以下に保持する請求の範囲第 12 項記載の水素生成装置。

14. 前記複数の触媒反応室の触媒温度が、改質ガスの流れ方向の上段部より下段部を低くした請求の範囲第 13 項記載の水素生成装置。

15. 前記複数の触媒反応室の触媒の体積が、改質ガスの流れ方向の上段部より下段部を大きくした請求の範囲第 12 項記載の水素生成装置。

16. 前記複数の触媒反応室の触媒の白金族金属の担持量が、改質ガスの流れ方向の上段部より下段部を多くした請求の範囲第 12 項記載の水素生成装置。

17. 前記触媒反応室のうち改質ガスの流れ方向の 2 段目以降の少なくとも一つの触媒が、銅を成分として含む請求の範囲第 12 項記載の水素生



成装置。

18. 前記銅を成分として含む触媒を有する触媒反応室の下流側に、白金族金属を含む触媒を有する触媒反応室を備える請求の範囲第17項記載の水素生成装置。

19. 各触媒反応室の間に、改質ガスの拡散部または混合部を有する請求の範囲第12項記載の水素生成装置。

20. 各触媒反応室を複数の管により連結した請求の範囲第12項記載の水素生成装置。

21. 前記冷却部の動作を、前記変成触媒の温度により制御する制御部を有する請求の範囲第12項記載の水素生成装置。

22. 前記冷却部で回収した熱により、前記改質部に導入する原料、水、または前記変成部に導入される改質ガスの少なくとも一つを加熱するようにした請求の範囲第12項記載の水素生成装置。

FIG. 1

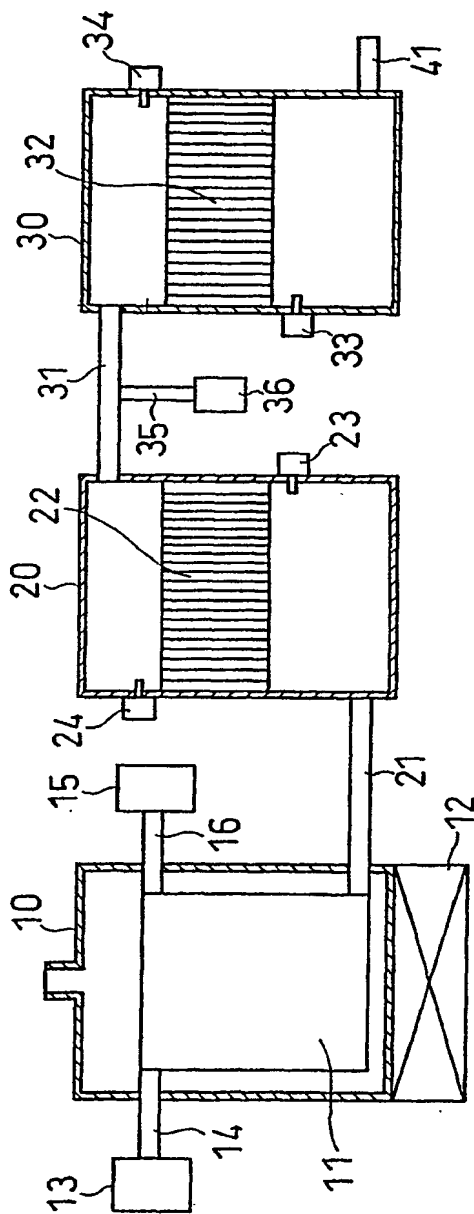
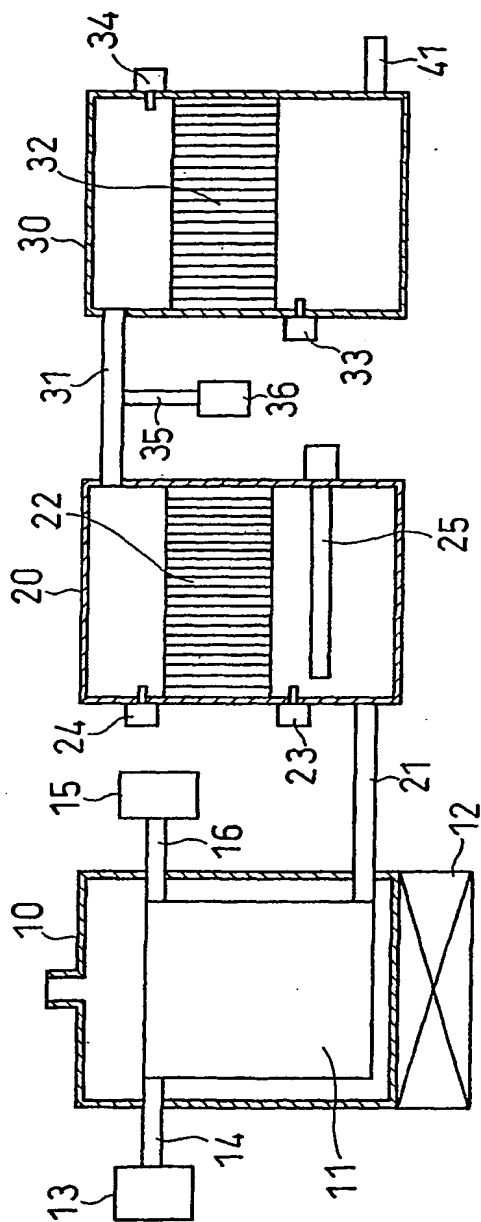


FIG. 2



உ-உ.

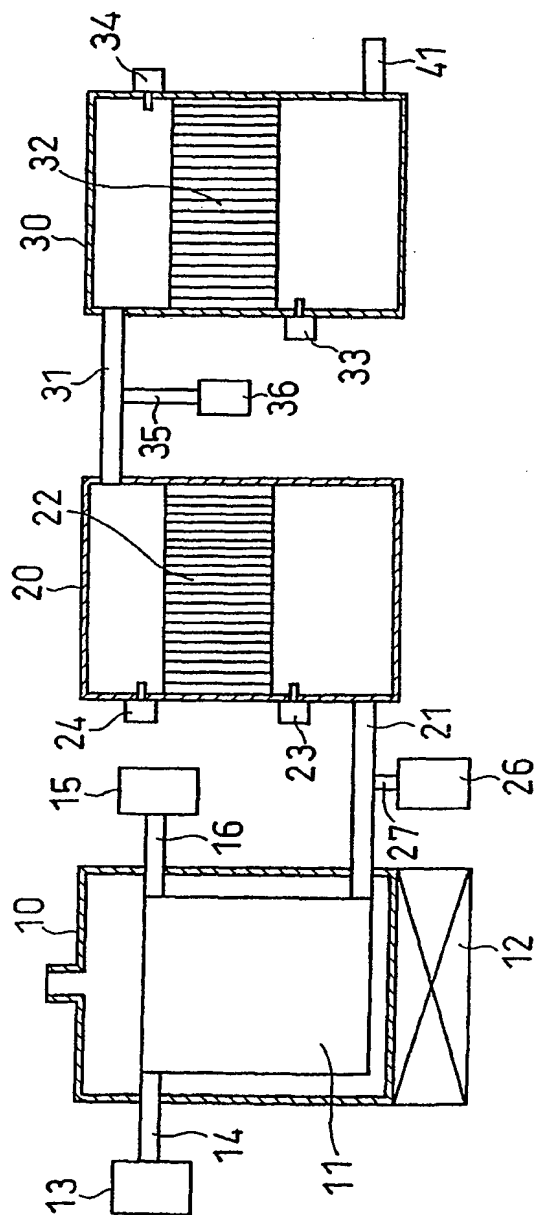


FIG. 4

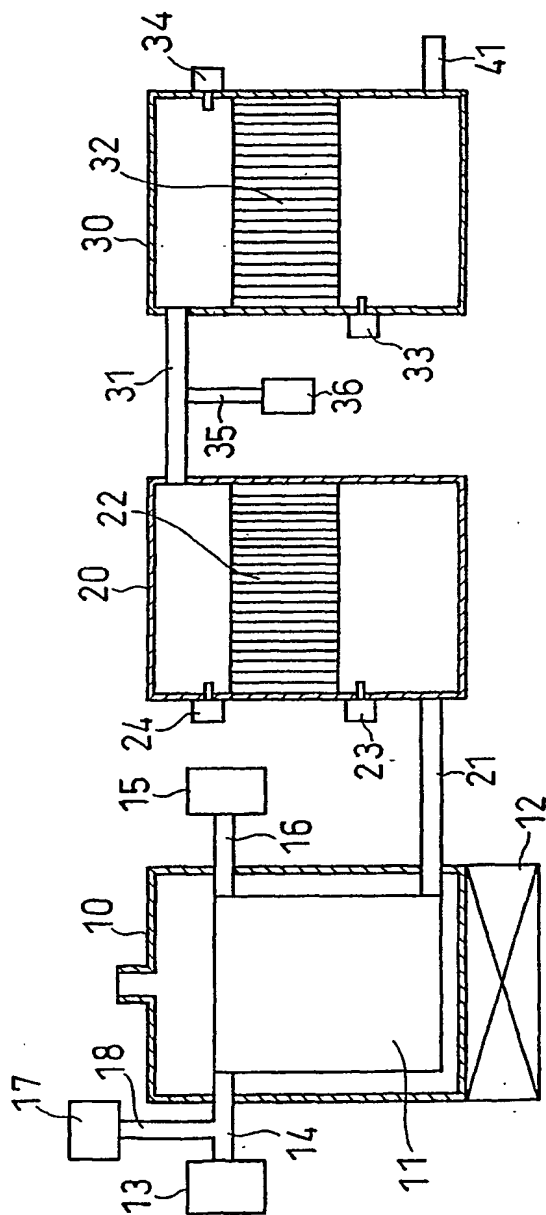


FIG. 5

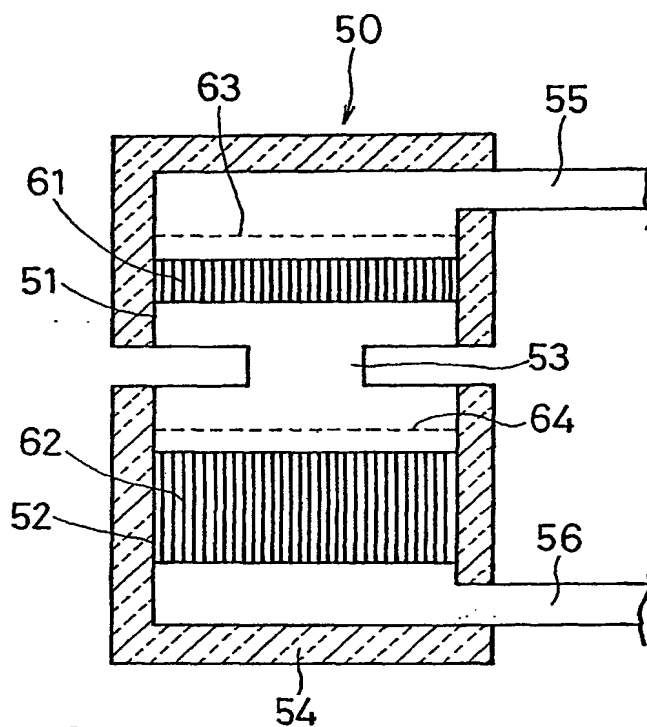


FIG. 6

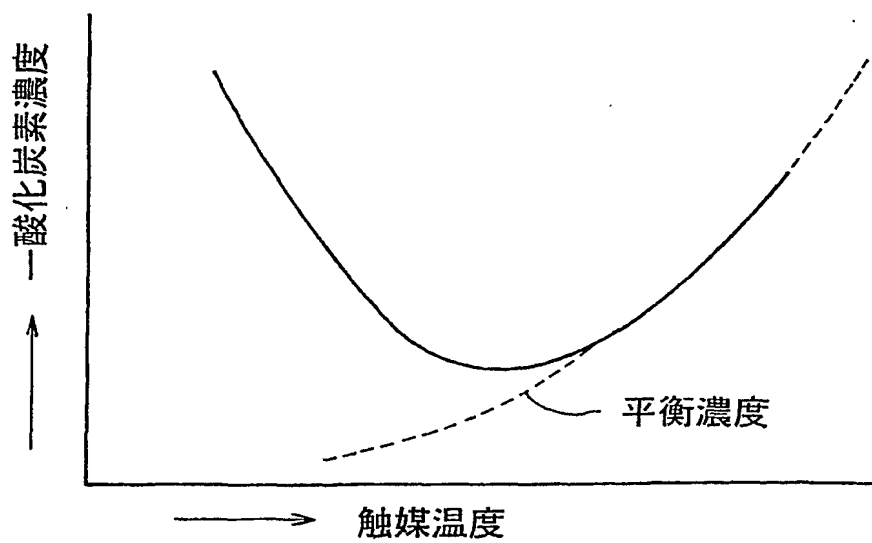


FIG. 7

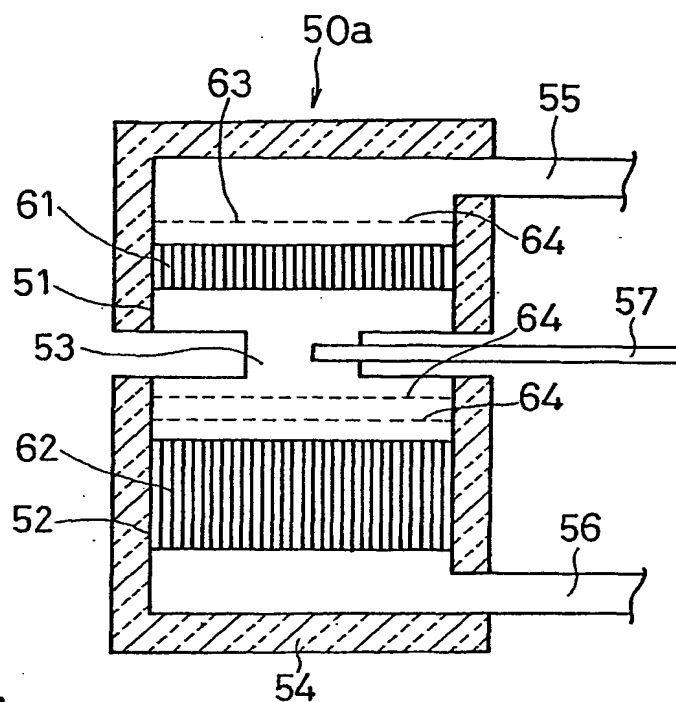
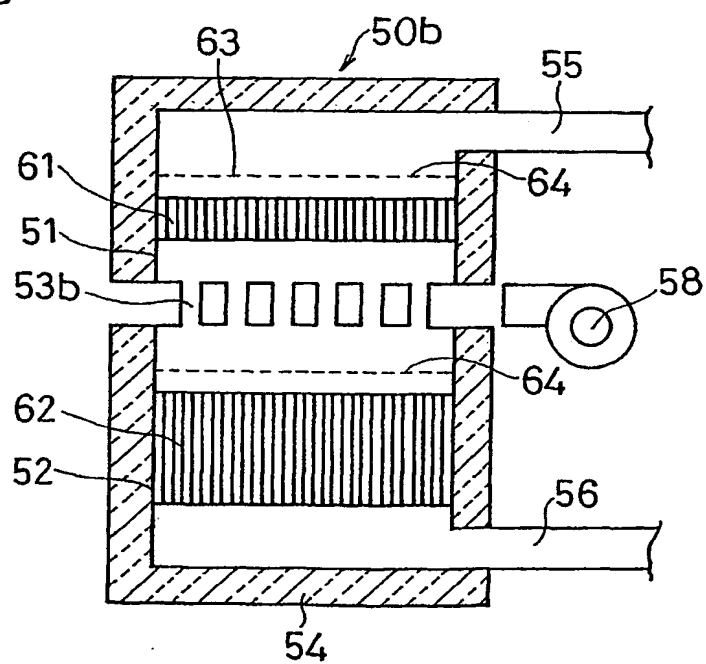


FIG. 8



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09362

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B3/48, H01M8/06, H01M8/10, C10J1/00, C10K3/02  
B01J23/63, B01J23/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B3/32-C01B3/48, H01M8/06, H01M8/10, C10J1/00,  
C10K3/02, B01J23/63, B01J23/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1969-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L, CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, 5030440, A (Imperial Chemical Industries PLC), 09 July, 1991 (09.07.91), Claims; Column 3, lines 56 to 60 & JP, 2-69301, A Claims; page 5, upper right column, lines 2 to 6 & EP, 361648, A1 & DE, 68905891, T & GB, 8817480, A & DK, 363489, A & CN, 1039774, A & CA, 1333212, A	1-14, 17, 19-22
Y	JP, 5-258764, A (Hitachi, Ltd.), 08 October, 1993 (08.10.93), Claims; Par. No. [0002], Par. No. [0018], Fig. 1 (Family: none)	1-14, 17, 19-22
Y A	EP, 861802, A2 (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA), 02 September, 1998 (02.09.98), Claims; Column 24, lines 18 to 19 & JP, 10-236802, A Claims; Par. No. [0101] & CA, 2229948, A & US, 6159434, A	1-14, 17, 19-22 15, 16, 18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 March, 2001 (19.03.01)

Date of mailing of the international search report  
03 April, 2001 (03.04.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09362

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 58-32001, A (Babcock-Hitachi K.K.), 24 February, 1983 (24.02.83), Claims (Family: none)	1-14, 17, 19-22
Y	JP, 11-347414, A (Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.), 21 December, 1999 (21.12.99), Claims; tables 1, 2 & EP, 1029593, A1 & WO, 99/64153, A1	2-5
Y	EP, 764466, A2 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD), 26 March, 1997 (26.03.97), Claims; example 4 & JP, 9-320624, A Claims; example 4 & US, 5702838, A1	2-5
Y	JP, 5-147903, A (Fuji Electric Co., Ltd.), 15 June, 1993 (15.06.93), Claims (Family: none)	8-11
Y	JP, 62-250095, A (Chubu Gas K.K.), 30 October, 1987 (30.10.87), Claims (Family: none)	9
Y	JP, 11-43303, A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 16 February, 1999 (16.02.99), Claims (Family: none)	9
Y	JP, 7-57756, A (Toshiba Corporation), 03 March, 1995 (03.03.95), example 1; Fig. 1 (Family: none)	10, 11
Y	JP, 58-204801, A (Mitsubishi Electric Corporation), 29 November, 1983 (29.11.83), Full text (Family: none)	12-14, 17, 19-22
PX	JP, 2000-302410, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 31 October, 2000 (31.10.00), Full text (Family: none)	1, 6, 7
PX	JP, 2000-178007, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 27 June, 2000 (27.06.00), Full text (Family: none)	1, 2, 5, 6
PX	WO, 00/54879, A1 (Matsushita Electric Works, Ltd.), 21 September, 2000 (21.09.00), Claims & WO, 01/03828, A1	1, 6, 7
PX	WO, 00/48261, A1 (Toshiba Corporation), 17 August, 2000 (17.08.00), Full text (Family: none)	1, 6, 7

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/09362

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>1</sup> C01B3/48, H01M8/06, H01M8/10, C10J1/00, C10K3/02  
B01J23/63, B01J23/46

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>1</sup> C01B3/32-C01B3/48, H01M8/06, H01M8/10, C10J1/00,  
C10K3/02, B01J23/63, B01J23/46

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1969-2001年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L, CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US, 5030440, A (Imperial Chemical Industries PLC) 9.7月.1991 (09.07.91), 特許請求の範囲, 第3欄第56-60行 & JP, 2-69301, A, 特許請求の範囲, 第5頁右上欄第2-6行 & EP, 361648, A1 & DE, 68905891, T & GB, 8817480, A & DK, 363489, A & CN, 1039774, A & CA, 1333212, A	1-14, 17, 19-22
Y	JP, 5-258764, A (株式会社日立製作所) 8.10月.1993 (08.10.93), 特許請求の範囲, 【0002】 【0018】 図1 (ファミリーなし)	1-14, 17, 19-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.03.01

国際調査報告の発送日

03.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋美佐子

4G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP, 861802, A2 (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA) 2. 9月. 1998 (02. 09. 98) , 特許請求の範囲, 第24欄第18-19行 & JP, 10-236802, A 特許請求の範囲, 【0101】 & CA, 2229948, A & US, 6159434, A	1-14, 17, 19-22 15, 16, 18
A		
Y	JP, 58-32001, A (パナソニック日立株式会社) 24. 2月. 1983 (24. 02. 83) , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14, 17, 19-22
Y	JP, 11-347414, A (田中貴金属工業株式会社) 21. 12月. 1999 (21. 12. 99) , 特許請求の範囲, 表 1, 2 & EP, 1029593, A1 & WO, 99/64153, A1	2-5
Y	EP, 764466, A2 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 26. 3月. 1997 (26. 03. 97) , 特許請求の範囲, 実施例4 & JP, 9-320624, A, 特許請求の範囲, 実施例4 & US, 5702838, A1	2-5
Y	JP, 5-147903, A (富士電気株式会社) 15. 6月. 1993 (15. 06. 93) , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	8-11
Y	JP, 62-250095, A (中部瓦斯株式会社) 30. 10月. 1987 (30. 10. 87) , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	9
Y	JP, 11-43303, A (松下電工株式会社) 16. 2月. 1999 (16. 02. 99) , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	9
Y	JP, 7-57756, A (株式会社東芝) 3. 3月. 1995 (03. 03. 95) , 実施例 1, 図 1 (ファミリーなし)	10, 11
Y	JP, 58-204801, A (三菱電機株式会社) 29. 11月. 1983 (29. 11. 83) , 全文 (ファミリーなし)	12-14, 17, 19-22
P X	JP, 2000-302410, A (松下電器産業株式会社) 31. 10月. 2000 (31. 10. 00) , 全文 (ファミリーなし)	1, 6, 7
P X	JP, 2000-178007, A (松下電器産業株式会社) 27. 6月. 2000 (27. 06. 00) , 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6
P X	WO, 00/54879, A1 (松下電工株式会社) 21. 9月. 2000 (21. 09. 00) , 特許請求の範囲 & WO, 01/03828, A1	1, 6, 7
P X	WO, 00/48261, A1 (株式会社東芝) 17. 8月. 2000 (17. 08. 00) , 全文 (ファミリーなし)	1, 6, 7

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**